

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 993.677

Classification internationale :



526.791

C 07 c

Aryl- ou cyclohexyl-alcanones, compositions contenant de telles substances, et procédés pour leur préparation.

Société dite : INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES I.F.F. (NEDERLAND) N. V.
résidant aux Pays-Bas.

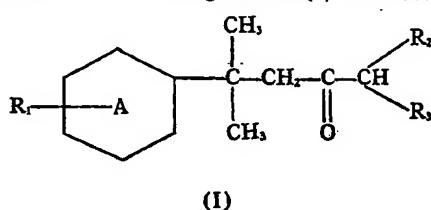
Demandé le 3 novembre 1964, à 16^h 10^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 22 avril 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 22 du 31 mai 1968.)

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 5 novembre 1963,
sous le n° 300.113, au nom de la demanderesse.)

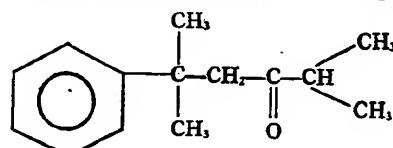
On a découvert que de nouvelles alkanones possédant la formule générale (I) suivante :



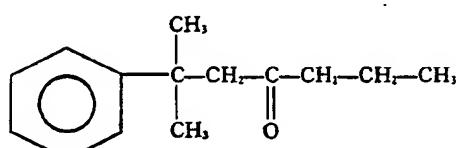
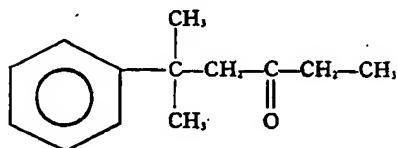
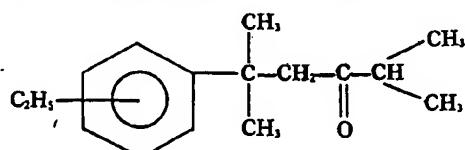
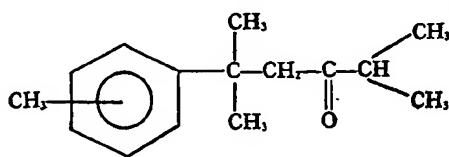
dans laquelle R₁ est choisi parmi le groupe constitué par hydrogène, méthyle et éthyle; R₂ est soit hydrogène, soit méthyle; R₃ est choisi parmi le groupe constitué par hydrogène, méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle, avec cette restriction que R₁ et R₃ ne peuvent pas être ensemble tous deux de l'hydrogène; A est un radical phényle ou cyclohexyle, sont des substances odoriférantes possédant un parfum caractéristique se comportant particulièrement bien dans des compositions parfumées auxquelles on les incorpore, compositions telles par exemple que parfums, crèmes, lotions, poudres, savons, détersifs, aerosols, etc.

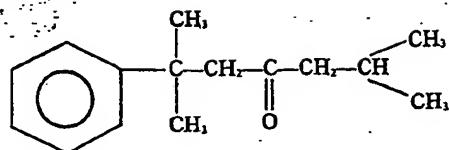
On a découvert aussi que des composés du genre en question sont d'excellentes substances aromatiques.

Plus particulièrement, le représentant de ce groupe de composés dans lequel R₁ est de l'hydrogène, R₂ et R₃ sont des radicaux méthyle et A est un radical phényle, c'est-à-dire le composé (II)

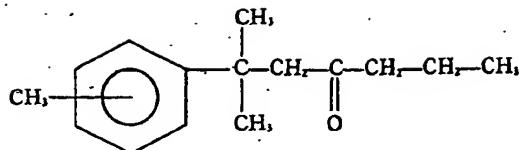


est une nouvelle substance possédant une odeur tenace et intéressante qui se comporte exceptionnellement bien dans divers types de compositions parfumées et aromatisantes. Les mêmes propriétés s'observent pour d'autres représentants de ce groupe de composés, les structures (III) à (XII) ci-après étant des exemples non limitatifs de la portée plus générale de l'invention.

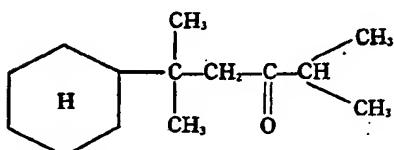




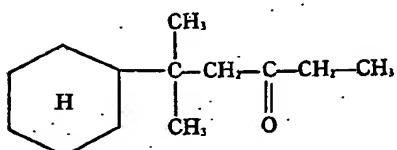
(VII)



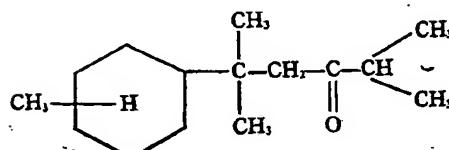
(VIII)



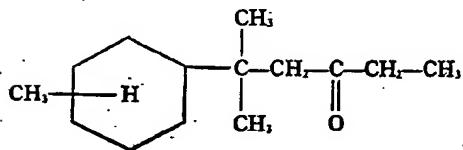
(IX)



(X)



(XI)

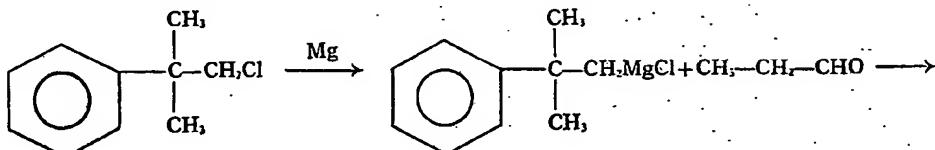


(XII)

Pour préparer les composés possédant la formule générale (I), on peut avoir recours à différentes voies de synthèse dont les suivantes sont indiquées à titre d'exemples.

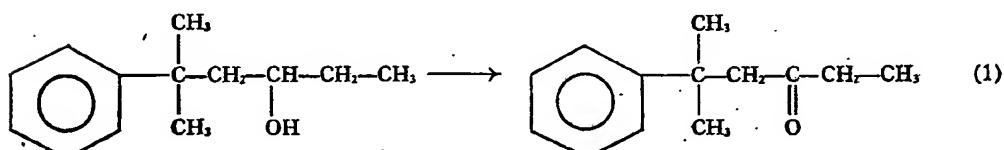
1° Un mode opératoire général pour la préparation des alkanones comportant un noyau aro-

matique (I dans laquelle A est un radical phényle) est la réaction de Grignard d'un chlorure de 2-méthyl-2-arylpropylmagnésium (XIV) avec un aldéhyde aliphatique inférieur, suivie d'une oxydation; par exemple:



(XIII)

(XIV)



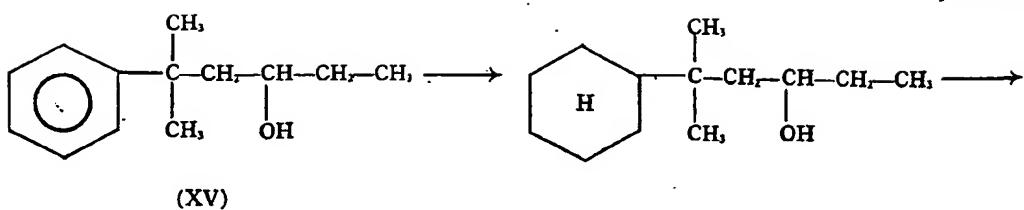
(XV)

(V)

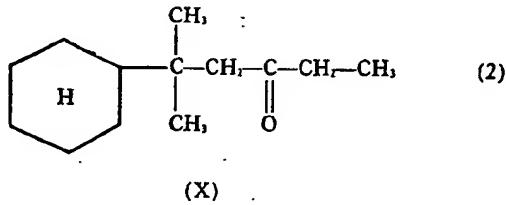
Les chlorures correspondants (XIII) peuvent être facilement obtenus par condensation d'un hydrocarbure aromatique avec du chlorure de méthallyle, selon des modes opératoires bien connus, décrits dans la littérature. On peut réaliser l'oxydation par diverses voies classiques, par exemple à l'aide de CrO_3 , par la méthode d'Oppenauer, etc.

2° On peut recourir à une variante du mode

opératoire général décrit ci-dessus lorsqu'il s'agit de préparer des alkanones comportant un noyau cyclohexylique (formule I dans laquelle A est un radical cyclohexyle). Dans ce cas, on réduit le radical aryle de l'alcool intermédiaire pour former le radical cyclohexyle correspondant; on peut opérer par hydrogénéation catalytique suivie d'une oxydation comme dans la réaction (1), par exemple:

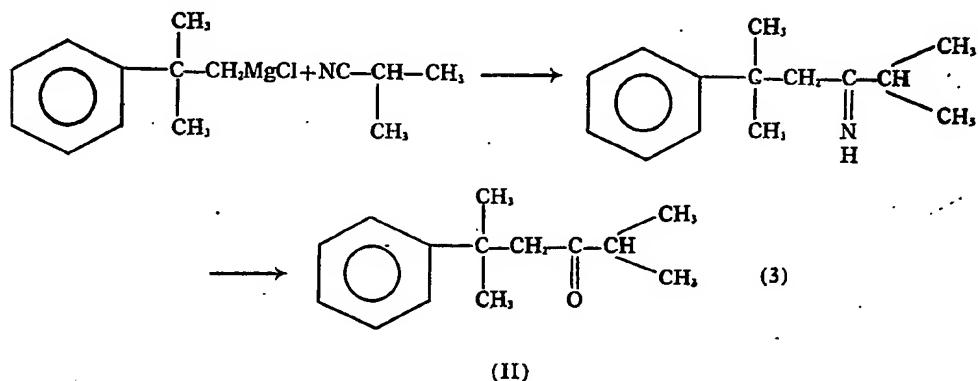


(XV)

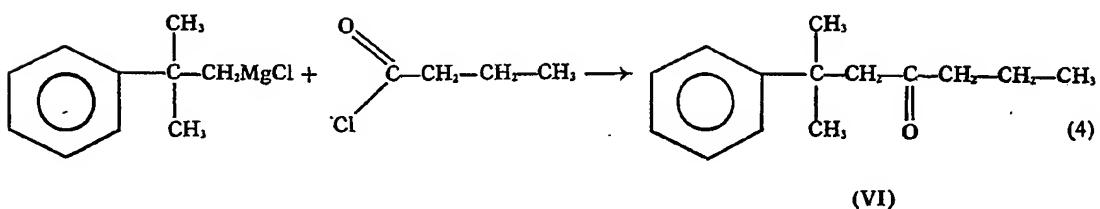


(X)

3° Une autre variante du mode opératoire général décrit ci-dessus, permettant d'aboutir directement aux cétones aromatiques, est la réaction de Grignard avec des esters, des nitriles, des chlorures d'acides aliphatiques inférieurs, dans le dernier cas en opérant de préférence en présence de chlorure de cadmium; par exemple :



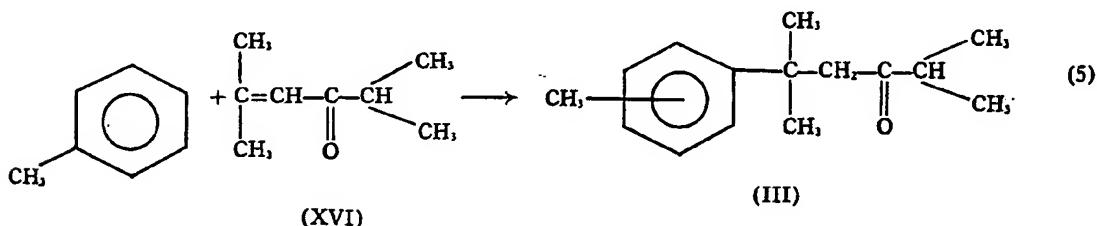
(II)



(VI)

4° Un autre mode opératoire général pour la préparation d'arylalcanones du genre en question est l'alcoylation d'un hydrocarbure aromatique

avec une cétone α,β -non-saturée du type (XVI), par exemple :

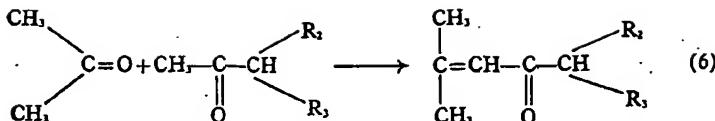


(XVI)

(III)

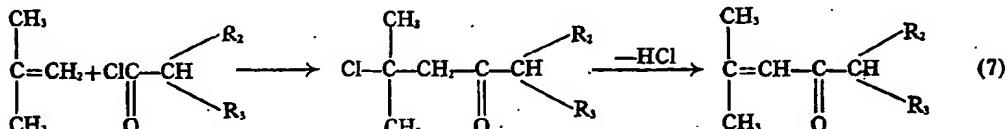
On peut obtenir ces cétones (XVI) par une condensation du type aldol d'acétone avec des

méthyl-cétones du type (XVII) selon l'équation :



dans laquelle R_2 et R_3 sont des radicaux alcoyle inférieur tels que définis ci-dessus pour la formule (I).

Un autre mode opératoire pour la préparation de cétones du type XVI est l'acylation du 2-méthyl-propène selon Kondakov :

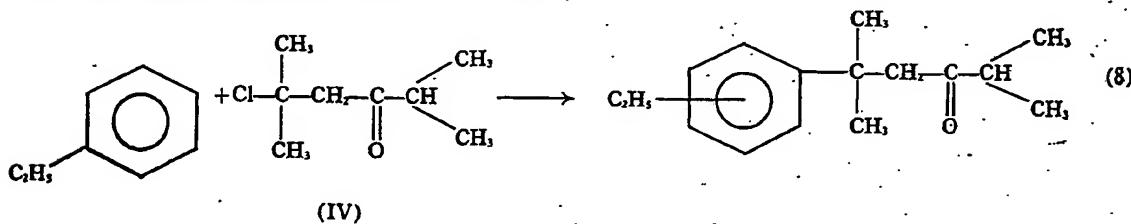


(XVIII)

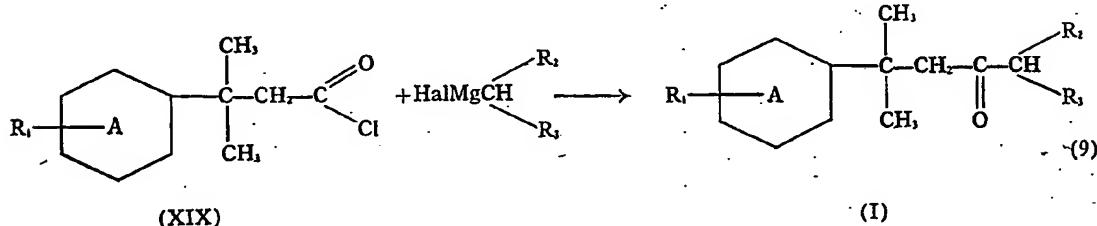
où R_2 et R_3 sont des radicaux alcoyle inférieur tels que définis ci-dessus pour la formule (I).

Une variante de la réaction (5) est l'alcoylation d'un hydrocarbure aromatique avec la chlorocé-

tone (XVIII), obtenue comme produit intermédiaire lors de la préparation des cétones non-saturées de type (XVI), par exemple :

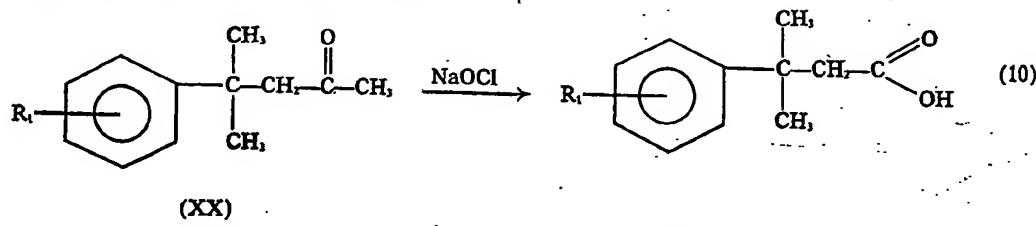


5° Un autre mode opératoire général pour la préparation d'alciones possédant la formule (I) est la réaction de Grignard du type (9) :



de préférence en présence de chlorure de cadmium selon une technique bien connue décrite dans la littérature, par exemple : D.A. Shirley : « Organic Reactions » VIII, page 31 (1954). Les chlorures

d'acide (XIX) peuvent être facilement obtenus par oxydation des méthyl-cétones (XX) à l'aide d'hypochlorite de sodium :



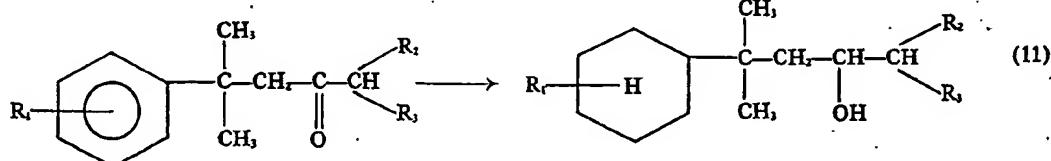
Les acides ainsi obtenus peuvent être convertis directement et les chlorures d'acide correspondants (XIX où A est un radical phényle) ou bien

après hydrogénéation catalytique du noyau aromatique.

6° Un mode opératoire général et commode

pour la préparation d'alcانones du genre en question comportant un noyau saturé (formule I dans laquelle A est un radical cyclohexyle) consiste

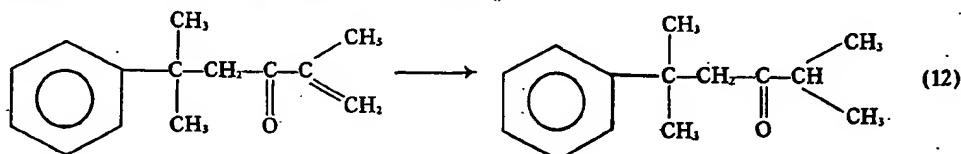
à hydrogénier catalytiquement les alcانones aromatiques correspondantes en cyclohexyl-alcanols correspondants :



puis à oxyder en cétones comme on l'a décrit pour la réaction (2) et par mise en œuvre des méthodes mentionnées sous 1°.

7° Un mode opératoire général et commode pour préparer des alcانones comportant un noyau

aromatique (formule I où A est un radical phényle) est la réduction sélective, par hydrogénéation catalytique, de la double liaison oléfinique des arylalcétones correspondantes, par exemple :

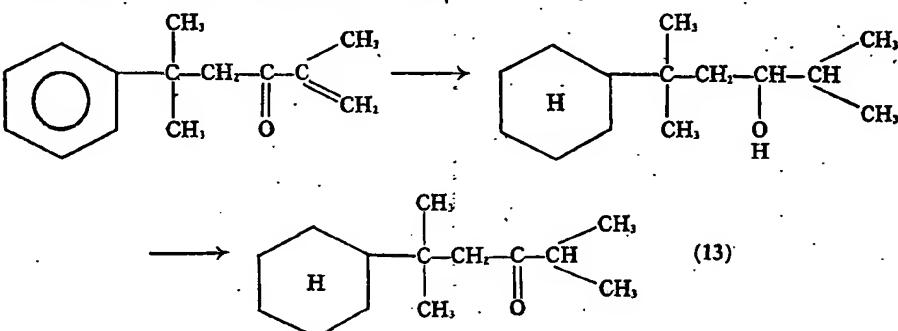


(II)

On peut effectuer une telle hydrogénéation en utilisant un type commun de catalyseur d'hydrogénéation, tel que le nickel Raney à la température ambiante.

8° Une variante de la technique d'hydrogénéation mentionnée sous 7° est l'hydrogénéation com-

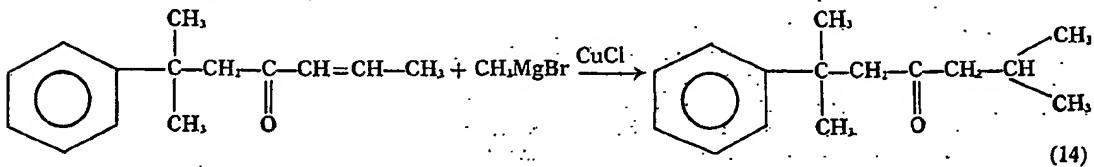
plète des arylalcétones sus-mentionnées en un cyclohexyl-alcanol, puis oxydation en la cétonne correspondante (formule I où A est un radical cyclohexyle) comme décrit ci-dessus en 1°, 2° et 6° : par exemple :



Dans ce cas aussi, l'hydrogénéation est une réaction générale que l'on peut effectuer avec le type commun de catalyseur d'hydrogénéation à des températures élevées.

9° Un mode opératoire utilisable pour la pré-

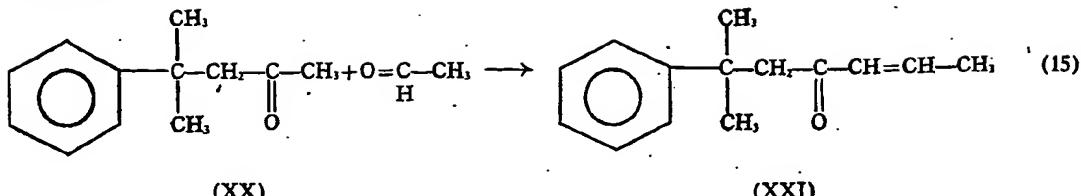
paration d'un nombre limité de composés du genre en question est l'addition conjuguée d'un réactif de Grignard en présence d'halogénures cuivreux ou cuivriques aux arylalcétones citées sous 7° et 8°, par exemple :



(VII)

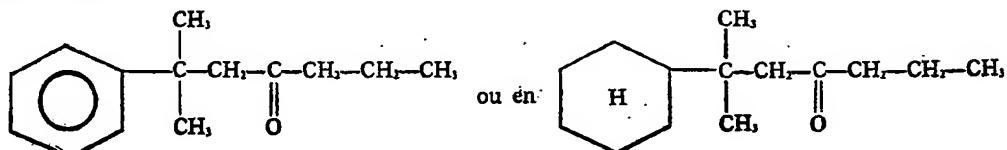
10° Un mode opératoire utilisable pour la préparation d'un nombre limité de composés du genre en question est la condensation du type aldol portant sur des aldéhydes aliphatiques infé-

rieurs avec les méthyl-cétones mentionnées sous 5° suivie d'une hydrogénéation des arylalcétones résultantes, par exemple :



Par mise en œuvre des techniques d'hydrogénéation décrites sous 7° et 8°, on peut convertir la

cétone (XXI) en



(VI)

Ci-après sont donnés différents exemples, bien entendu non limitatifs, de mise en œuvre de l'invention.

Exemple 1. — Préparation de la 2-méthyl-2-phénylhéptanone-4 (VI).

a. Préparation du 2-méthyl-2-phénylheptanol-4 : à une solution de chlorure de 2-méthyl-2-phénylpropylmagnésium préparée à partir de 176,5 g (7,26 atomes-grammes) de magnésium et de 1 112 g (6,6 moles) de 1-chloro-2-méthyl-2-phénylpropane dans 2 000 ml d'éther éthyl-n-butylique, on ajoute en deux heures et demie et tout en agitant une solution de 432 g (6,0 moles) de n-butanal dans 500 ml d'éther éthyl-n-butylique. Au cours de cette addition, on maintient la température à 10-15° en refroidissant à l'aide d'un mélange de glace et de sel. Après un temps d'agitation supplémentaire d'une heure à 10-15°C, on verse le produit de réaction sur un mélange de 3 000 g de glace et 500 g (8,3 moles) d'acide acétique. On sépare la couche organique, on la lave avec de l'eau jusqu'à réaction neutre, puis on en chasse le solvant par distillation. On fractionne le résidu à l'aide d'une colonne Vigreux de 30 cm sous une pression de 2,5 mm et l'on obtient ainsi 1 096,5 g de l'alcool désiré, P.E. 120 °C sous 2,5 mm : $\mu_{D}^{20} = 1,5050$ à 1,5061. Le rendement est de 88,7 % du rendement théorique calculé sur la base du poids de butanal;

b. Préparation de la 2-méthyl-2-phénylheptanoïne-4 : à un mélange de 882 g (4,5 moles) de 2-méthyl-2-phénylheptanol-4, 563 g (1,89 mole) de Na₂Cr₂O₇·2H₂O et 450 ml de benzène, on ajoute en 45 minutes à une température de 50-55 °C un mélange de 900 g (8,82 moles) de H₂SO₄ à 96 % et 900 g d'eau. On agite ensuite le mélange réactionnel pendant encore deux heures et demi à 50-55 °C, après quoi on sépare la couche organique supérieure puis on la lave avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On chasse le solvant par distillation, puis on rectifie le résidu et l'on obtient ainsi 853 g de distillat, P.E. 90-170 °C sous 3 mm, et 3 g de résidu. Par distillation fractionnée du

distillat à l'aide d'une colonne Vigreux à 17 plateaux, on obtient 810,5 g de 2-mtéthyl-2-phényl-heptanone-4 (rendement 92,7 % de la théorie), P.E. 108 C sous 3 mm, $n_D^{20} = 1,5009$. La chromatographie en phase gazeuse prouve qu'il s'agit d'un produit pur.

Exemple 2. — Préparation de la 2-méthyl-2-cyclohexylhexanone-4 (X).

a. Préparation du 2-méthyl-2-phénylhexanol-4 : à une solution de chlorure de 2-méthyl-2-phényl-propylmagnésium préparée à partir de 1 685 g (10,0 moles) de 1-chloro-2-méthyl-2-phénylpropane et 267,5 g (11,0 moles) de magnésium dans 3,5 litres d'éther éthyl-n-butyllique sec, on ajoute, en agitant vigoureusement et en une heure, une solution de 638 g (11,0 moles) de propanal dans 500 ml d'éther éthyl-n-butyllique sec. Au cours de l'addition, on maintient la température à 10-15°C en refroidissant à l'aide d'un mélange de glace et de sel.

Après des périodes d'agitation additionnelles d'une heure à 15-20 °C et de deux heures à 20-25 °C, on verse le mélange réactionnel sur un mélange de 4 000 g de glace et 1 230 g d'acide chlorhydrique concentré. On sépare la couche organique puis on la travaille de la manière décrite dans l'exemple 1 sous (a) et l'on obtient ainsi 1 513 g de l'alcool désiré, c'est-à-dire 78,8 % du rendement théorique en calculant sur le chlore utilisé comme matière première : P.E. 106 °C sous 3 mm; $n_{D^2}^{20} = 1,5119$.

b. Préparation du 2-méthyl-2-cyclohexylhexanol⁴:
 on charge sur autoclave oscillant avec 1 278 g (6,66 moles) de 2-méthyl-2-phénylhexanol⁴ et 770 ml de diisobutylcarbinol, puis 60 g de nickel Raney. On introduit ensuite de l'hydrogène sous une pression de 140 kg/cm² et l'on effectue l'hydrogénéation à 185 °C jusqu'à absorption de la quantité théorique d'hydrogène. On filtre le produit de réaction brut, on en chasse le solvant par distillation sous pression réduite, puis on fractionne le résidu dans une colonne de 20 cm emplie d'anneaux de Berl en opérant sous une pression de 3 mm. On obtient ainsi 1 128,5 g de

2-méthyl-2-cyclohexyl-hexanol-4; P.E. 104 °C sous 3 mm, $n_D^{20} = 1,4775$. Le rendement est égal à 85,6 % du rendement théorique.

c. Préparation de la 2-méthyl-2-cyclohexylhexanone-4 : on mélange 1 110 g de l'alcool préparé comme décrit ci-dessus (b) avec une solution de 467 g (1,57 mole) de Na,Cr,O,2H₂O dans 885 g d'eau, puis on oxyde par addition d'un mélange de 1 122 g (11,0 moles) de H₂SO₄ à 96 % et 1 122 g d'eau en deux heures et demie à 70 °C avec une vigoureuse agitation.

On refroidit le mélange réactionnel jusqu'à la température ordinaire, puis on extrait la cétone à partir du mélange à l'aide de toluène. Après lavage de l'extrait toluénique avec de l'eau jusqu'à réaction neutre, on chasse le toluène par distillation, puis on distille le résidu par détente de façon à obtenir 1 084 g d'un distillat bouillant à 100-130 °C sous 3 mm. Un fractionnement de ce distillat dans une colonne de 20 cm empile d'anneaux de Berl donne 993,5 g de 2-méthyl-2-cyclohexylhexanone-4, soit 90,4 % du rendement théorique, avec un P.E. de 96 °C sous 2 mm; $n_D^{20} = 1,4680$; $d_4^{20} = 0,9116$.

La structure est confirmée par analyse infrarouge; la chromatographie en phase gazeuse confirme qu'il s'agit d'un produit pur.

On caractérise cette cétone par une semicarbazone; P.E. 154,5-155,0 °C (thermomètre à courte tige).

Analyse :

Trouvé (%) :

C: 66,44 et 66,39; H: 10,70 et 10,72; N: 16,52 et 16,59.

Calculé (%) :

Calculé pour C₁₆H₂₂N₂O :

C: 66,36; H: 10,74; N: 16,58.

Exemple 3. — Préparation de la 2-méthyl-2-phénylhexanone-4 (V).

Le 2-méthyl-2-phénylhexanol-4 obtenu de la manière décrite dans l'exemple 2 sous (a) est oxydé à l'aide de bichromate de sodium et d'acide sulfurique par mise en œuvre du mode opératoire décrit dans l'exemple 1 sous (b). On obtient ainsi la cétone désirée avec un rendement de 84 % du rendement théorique; P.E. 87 °C sous 1 mm; $n_D^{20} = 1,5055$.

Exemple 4. — Préparation de la 2-méthyl-2-(4-méthylphényl)-hexanone-4 (XII).

a. Préparation du 2-méthyl-2-(4-méthylphényl)-hexanone-4 : on part de 912,5 g (5,0 moles) de 1-chloro-2-méthyl-(4-méthylphényl)-propane, 132 g (5,43 moles) de magnésium et 319 g (5,5 moles) de propanal et l'on opère de la manière décrite dans l'exemple 2 sous (a). On obtient ainsi 770 g (74,8 % du rendement théorique) de 2-méthyl-2-(4-méthylphényl)-hexanone-4, P.E. 122 °C sous 3,5 mm de Hg, $n_D^{20} = 1,5101$.

b. Préparation du 2-méthyl-2-(4-méthylcyclohexyl)-hexanol-4 : 474 g (2,3 moles) de l'alcool préparé comme décrit ci-dessus (a) sont hydrogénés de

la manière décrite dans l'exemple 2 sous (b). On obtient ainsi 418 g (rendement 85,7 %) de 2-méthyl-2-(4-méthylcyclohexyl)-hexanol-4, P.E. 115 °C sous 3,5 mm; $n_D^{20} = 1,4752$.

c. Préparation de la 2-méthyl-2-(4-méthylcyclohexyl)-hexanone-4 : on obtient cette hexanone avec un rendement de 92,2 % à partir de l'alcool décrit sous (b) en mettant en œuvre le mode opératoire d'oxydation décrit dans l'exemple 2 sous (c). P.E. 106 °C sous 3 mm; $n_D^{20} = 1,4660$.

Exemple 5. — Préparation de la 2-méthyl-2-(4-méthylphényl)-hexanone-4.

Le 2-méthyl-2-(4-méthylphényl)-hexanol-4 obtenu de la manière décrite dans l'exemple 4 sous (a) est oxydé par mise en œuvre du mode opératoire décrit dans l'exemple 1 sous (b). On obtient la cétone avec un rendement égal à 81,9 % du rendement théorique, P.E. 105 °C sous 2 mm; $n_D^{20} = 1,5057$.

Exemple 6. — Préparation de la 2-méthyl-2-phényloctanone-4.

a. Préparation du 2-méthyl-2-phényloctanol-4 : à une solution de chlorure de 2-méthyl-2-phénylethylmagnésium préparée à partir de 337 g (2 moles) de chlorure de 2-méthyl-2-phénylethyl et 53,5 g (2,2 moles) de magnésium dans 1 000 ml d'éther sec, on ajoute en une heure tout en agitant à environ 10 °C 172 g (2 moles) de n-pentanal. Après encore deux heures d'agitation à 10-20 °C, on verse le produit de réaction sur un mélange de glace et d'acide acétique dilué. On sépare la couche éthérée, on la lave avec une solution de carbonate de sodium puis avec de l'eau, et on la distille. On obtient ainsi 308 g (rendement 70 %) de 2-méthyl-2-phényloctanol-4, P.E. 127 °C sous 3,5 mm; $n_D^{20} = 1,5028$.

b. Préparation de la 2-méthyl-2-phényloctanone-4 : on oxyde 237,5 g (1,08 moles) de 2-méthyl-2-phényleoctanol-4 avec du bichromate de sodium en opérant de la manière décrite dans l'exemple 1. Après distillation, on obtient 184 g (rendement 78 %) de l'octanone désirée, P.E. 126 °C sous 3 mm, $n_D^{20} = 1,4982$.

Exemple 7. — Préparation de la 2,5-diméthyl-2-(4-méthylphényl)-hexanone-4 (III).

A une solution de chlorure de 2-méthyl-2-(4-méthylphényl) magnésium préparée à partir de 438 g (2,4 moles) de 1-chloro-2-méthyl-2-(4-méthylphényl)propane, 57,6 g (2,4 moles) de magnésium dans 700 ml d'éther éthyl-n-butylique sec, on ajoute, en une heure et en agitant vigoureusement, une solution de 138 g (2 moles) d'isobutyronitrile dans 100 ml d'éther éthyl-n-butylique sec. Au cours de l'addition, on maintient la température à 35-40 °C. Après une autre période d'agitation de 12 heures à 40-45 °C, on verse le produit de réaction sur un mélange de 500 g d'acide chlorhydrique concentré et 1 200 g de glace. Après agitation pendant 15 minutes sans chauffage, puis

pendant une heure à 80 °C, on sépare la couche organique puis on la travaille de la manière décrite dans l'exemple 1 sous (a); on obtient ainsi 156 g (rendement 35,7 %) de la cétone désirée, P.E. 116 °C sous 3 mm; $n_{D}^{20} = 1,5002$.

Exemple 8. — Préparation de la 2,5-diméthyl-2-phénylethanone-4.

a. Préparation de l'acide 2-méthyl-2-phénylebutyrique : on prépare de la 2-méthyl-2-phénylepentanone-4 avec un rendement de 80 % par condensation de benzène avec de l'oxyde de mésityle sous l'influence de chlorure d'aluminium. A 440 g (2,5 moles) de 2-méthyl-2-phénylepentanone-4, on ajoute en une heure et en agitant à 30 °C une solution d'hypochlorite de sodium préparée à partir de 2 160 g (18,0 moles) d'hydroxyde de sodium à 33 %, 6 090 g de glace, et 550 g (7,75 moles) de chlore gazeux. On continue à agiter 40 heures à une température de 30 à 20 °C. On détruit ensuite l'excès d'hypochlorite de sodium par addition de 400 ml d'une solution à 20 % de sulfite de sodium. On extrait la solution aqueuse alcaline à l'aide de benzène pour éliminer les fractions qui ne possèdent pas un caractère acide, puis on acidifie avec de l'acide sulfurique dilué. On extrait ensuite l'acide organique libre à l'aide de benzène. On lave la couche benzénique avec de l'eau jusqu'à réaction neutre; on chasse le solvant par distillation, puis on fait recristalliser le résidu (354 g, fondant à 48,5 °C) deux fois à partir d'éther de pétrole bouillant entre 60 et 90 °C. On obtient ainsi 270 g (60,7 % du rendement théorique) d'acide 2-méthyl-2-phénylebutyrique, P.F. : 56,2 - 57,9 °C.

b. Préparation du chlorure de 2-méthyl-2-phénylebutyryle : on chauffe lentement, en trois heures, jusqu'à 100 °C un mélange de 646 g (3,64 moles) d'acides 2-méthyl-2-phénylebutyrique et 563 g (4,73 moles) de chlorure de thionyle. On continue à chauffer pendant encore 3 heures à 100 °C, et à la fin de ce temps le gaz chlorhydrique a cessé de se dégager. On chasse sous vide l'excès de chlorure de thionyle. Par distillation du produit restant, on obtient 701 g (98 %) de chlorure de 2-méthyl-2-phénylebutyryle, P.E. 105 - 110 °C sous 2 mm; $n_{D}^{20} = 1,5240$.

c. Préparation de la 2,5-diméthyl-2-phénylethanone-4 : à 354 g (1,7 mole) de chlorure de 2-méthyl-2-phénylebutyryle dissous dans 500 ml de tétrahydrofurane anhydre, on ajoute en environ une heure en traitant et en refroidissant jusqu'à -10 à -15 °C une solution de Grignard préparée à partir de 241 g (1,76 mole) de bromure de sec-butyle, 39 g (1,6 mole) de magnésium et 800 ml de tétrahydrofurane anhydre. Après la fin de l'addition, on continue à agiter plusieurs heures à la température ordinaire. On verse ensuite le mélange réactionnel dans un litre d'eau. On sépare la couche organique supérieure et on l'ajoute à une solution bouillante de 40 g (environ 1 mole)

de paillettes de soude caustique dans 200 ml de méthanol afin d'éliminer l'excès de chlorure d'acide. Par fractionnement de la cétone brute à l'aide d'une colonne Vigreux à 12 plateaux, on obtient 120 g (34 %) de 2,5-méthyl-2-phénylethanone-4, P.E. 109-111 °C sous 2 mm; $n_{D}^{20} = 1,4990$. La structure est confirmée par analyse infrarouge, et la chromatographie en phase gazeuse prouve que la cétone est pure.

Exemple 9. — Préparation de la 2,5-diméthyl-2-phénylethanone-4 (II).

On dissout 365,5 g (1,8 mole) de 2,5-diméthyl-5-phénylehexène-1-one-3 dans 265 g de méthanol, puis on procède à une hydrogénéation en présence de 27 g de nickel Raney sous une pression initiale d'hydrogène de 77 kg/cm² jusqu'à cessation d'absorption d'hydrogène. Par filtration, on sépare le nickel ayant servi de catalyseur. Après avoir chassé le solvant par distillation, on distille le produit brut par détente sous 2,5 mm; on obtient ainsi 354,5 g d'un distillat P.E. 99-105 °C sous 2,5 mm, et 5 g de résidu. On fractionne le distillat à l'aide d'une colonne Vigreux à 8 plateaux en présence d'une trace de poudre de cuivre, sous une pression de 2,5 mm, et l'on obtient ainsi 324 g (87,3 % du rendement théorique) de 2,5-diméthyl-2-phénylethanone-4, P.E. 102 °C sous 2,5 mm; $n_{D}^{20} = 1,5001$. La structure est confirmée par analyse infrarouge, et la chromatographie en phase gazeuse prouve que la cétone est pure.

Exemple 10. — Préparation de la 2,5-diméthyl-2-phénylethanone-4 (II).

On fait réagir du chlorure de 2-méthyl-2-phénylebutyryle (préparé de la manière décrite dans l'exemple 8 sous (a) et (b)) avec le réactif au cadmium dérivant de bromure d'isopropyle préparé à partir de bromure d'isopropylmagnésium et de chlorure de cadmium selon une technique classique. On obtient ainsi le composé désiré, identique à tous les égards au produit de l'exemple 9.

Exemple 11. — Préparation de la 2,5-diméthyl-2-cyclohexylethanone-4 (IX).

En mettant en œuvre le mode opératoire décrit dans l'exemple 2 sous (b), on réalise l'hydrogénéation de 2,5-diméthyl-5-phénylehexène-1-one-3 préparée de la manière décrite dans le brevet France n° 1.355.532. Le 2,5-diméthyl-2-cyclohexylethanone-4 ainsi obtenu est ensuite oxydé par mise en œuvre du mode opératoire décrit dans l'exemple 2 sous (c), et l'on obtient ainsi la cétone désirée avec un rendement de 70 %, P.E. 91 °C sous 1,5 mm de Hg; $n_{D}^{20} = 1,4643$. La structure est confirmée par analyse infrarouge; la chromatographie en phase gazeuse prouve que le produit est pur.

Exemple 12. — Incorporation du composé II à une composition parfumée.

| | Nombre de parties |
|--|-------------------|
| 2,5-diméthyl-2-phénylhexanone-4 | 14 |
| Aldéhyde α -hexylcinnamique | 16 |
| Salicylate de benzyle | 20 |
| Hydroxy-dihydro-citronnellal | 20 |
| Eugénol | 2 |
| Essence d'ylang-ylang | 3 |
| Acétate de benzyle | 4 |
| Rhodinol | 4 |
| musc ambrette | 5 |
| Essence de bois de santal des Indes orientales | 5 |
| Alcool phénylethylique | 7 |
| Total | 100 |

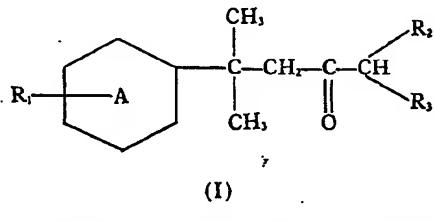
Exemple 13. — Incorporation du composé II à un parfum pour savon.

| | Nombre de parties |
|--|-------------------|
| 2,5-diméthyl-2-phénylhexanone-4 | 10 |
| Aldéhyde α -amylcinnamique | 20 |
| Salicylate d'amyle | 15 |
| Hydroxy-dihydrocitronnellal | 15 |
| Essence de kananga | 4 |
| Acétate de benzyle | 5 |
| Citronellol | 10 |
| Musc xylique | 5 |
| Coumarine | 2 |
| Essence de bois de santal des Indes occidentales | 6 |
| Alcool phénylethylique | 6 |
| Essence de clous de girofle de Madagascar | 2 |
| Total | 100 |

RÉSUMÉ

I. L'invention a pour objet des substances odoriférantes et aromatisantes caractérisées par les particularités suivantes, utilisées séparément ou en combinaison :

1° Ce sont des alcanones possédant la formule générale suivante :



dans laquelle R₁ est choisi parmi le groupe constitué par hydrogène, méthyle et éthyle; R₂ est soit hydrogène, soit méthyle; R₃ est choisi parmi le groupe constitué par hydrogène, méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle, avec cette restriction que R₂ et R₃ ne peuvent pas être ensemble tous deux de l'hydrogène; A est un radical phényle ou cyclohexyle;

2° C'est de la 2,5-diméthyl-2-phénylhexanone-4;

3° C'est de la 2-méthyl-2-phénylheptanone-4;

4° C'est de la 2-méthyl-2-cyclohexylhexanone-4;

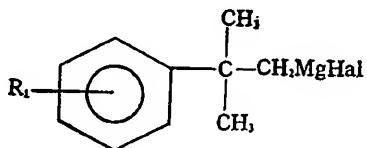
5° C'est de la 2-méthyl-2-phénylhexanone-4.

II. L'invention a également pour objet un procédé pour la préparation d'intéressantes substances odoriférantes et aromatisantes, caractérisé par les particularités suivantes, utilisées séparément ou en combinaison :

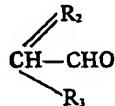
6° Il consiste essentiellement à préparer des composés possédant la formule (I) telle que définie ci-dessus, et ce par mise en œuvre de tout mode opératoire connu en soi pour la préparation de composés possédant une structure analogue;

7° Dans un procédé selon 6°, on prépare de la 2,5-diméthyl-2-phénylhexanone-4;

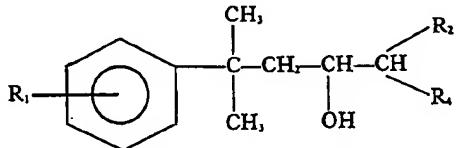
8° Dans un procédé selon 6°, pour préparer des composés possédant la formule (I) dans laquelle A est respectivement un radical phényle ou un radical cyclohexyle, on condense un halogénure de 2-méthyl-2-arylpropylmagnésium possédant la formule suivante :



dans laquelle R₁ est tel que défini ci-dessus et Hal est un atome d'halogène avec un aldéhyde aliphatique possédant la formule suivante :

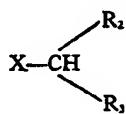


dans laquelle R₂ et R₃ sont tels que définis ci-dessus afin d'obtenir un alcool possédant la formule suivante :



que l'on oxyde pour former un composé possédant la formule (I) dans laquelle A est un radical phényle, ou bien, avant ladite oxydation, on réduit le radical aryle dudit alcool en le radical cyclohexyle correspondant par hydrogénéation catalytique et dans ce cas l'oxydation a pour résultat l'obtention d'un composé possédant la formule (I) dans laquelle A est un radical cyclohexyle;

9° Dans un procédé selon 6° pour préparer un composé possédant la formule (I) dans laquelle A est un radical phényle, on soumet l'halogénure défini en 8° à une réaction de Grignard avec un composé possédant la formule suivante :



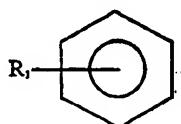
dans laquelle X est un radical carbalcoxy inférieur,

NC ou $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ NC \end{array}$ et R₂ et R₃ sont tels que défini
Hal

ci-dessus, avec saponification ultérieure du radical imino si X = NC, et de préférence en présence de chlorure de cadmium si X est un radical

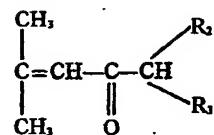
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ C^- \\ Hal \end{array}$

10° Dans un procédé selon 6° pour préparer des composés possédant la formule (I) dans laquelle A est un radical phényle, on condense un hydrocarbure aromatique possédant la formule suivante :

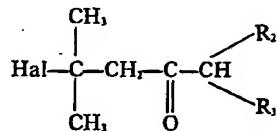


dans laquelle R₁ est tel que défini ci-dessus avec

une cétone α , β -non-saturée possédant la formule suivante :

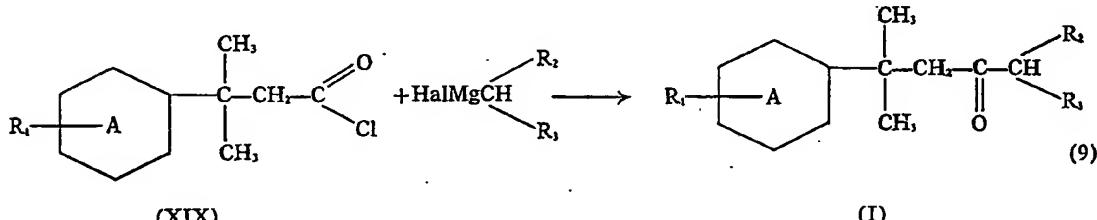


ou avec une halogénocétone possédant la formule suivante :



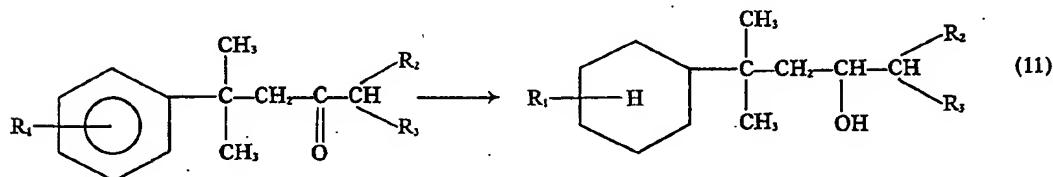
dans lesquelles R₂, R₃ et Hal sont tels que définis ci-dessus;

11° Dans un procédé selon 6°, on effectue la réaction de Grignard selon l'équation chimique suivante :



12° Dans un procédé selon 6° pour préparer des composés possédant la formule (I) dans laquelle A est un radical cyclohexyle, on effectue

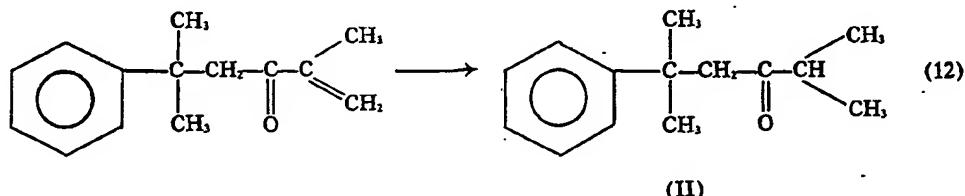
l'hydrogénéation catalytique selon l'équation chimique suivante :



puis on oxyde l'alcool obtenu en la cétone correspondante;

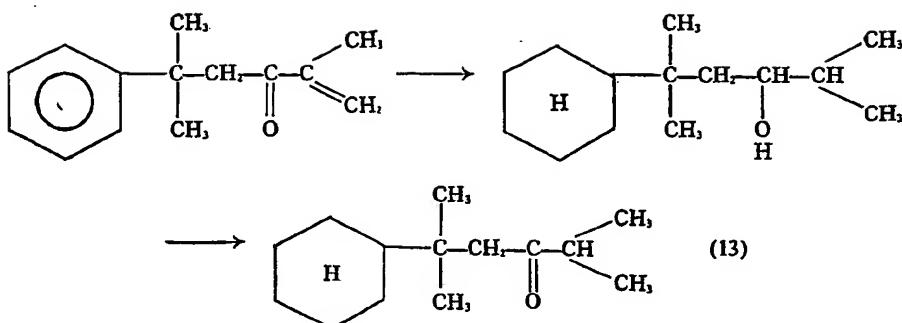
13° Dans un procédé selon 6° pour préparer des composés possédant la formule (I) dans

laquelle A est un radical phényle, on effectue la réduction sélective par mise en œuvre d'une hydrogénéation catalytique selon l'équation chimique suivante :



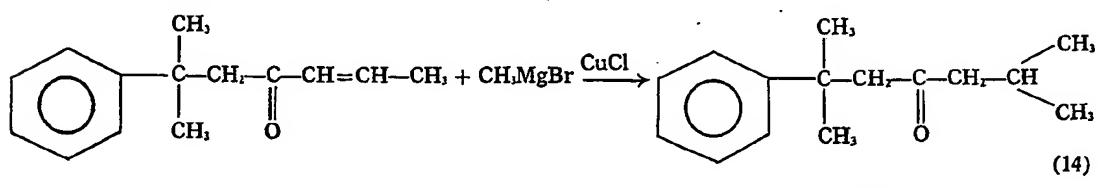
14° Dans un procédé selon 6° pour préparer des composés possédant la formule (I) dans laquelle A est un radical cyclohexyle, on effectue

les réactions indiquées dans l'équation chimique suivante :

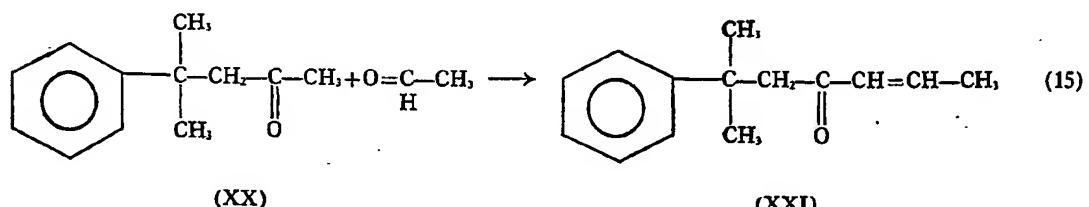


15° Dans un procédé selon 6° pour préparer des composés possédant la formule (I) dans laquelle A est un radical phényle, on effectue l'addition d'un agent oxydant.

l'addition conjuguée selon l'équation chimique suivante :



16° Dans un procédé selon 6°, on effectue une condensation avec formation d'un aldol, puis on procède à une hydrogénéation selon l'équation chimique suivante :



III. L'invention a encore pour objet un procédé, pour la préparation de substances parfumées ou contenant des arômes, caractérisé par les particularités suivantes, utilisées séparément ou en combinaison :

17° Il consiste essentiellement à incorporer, auxdites substances, au moins une des aryl- ou cyclohexyl-alcanones possédant la formule générale (I) et telles que spécifiées ci-dessus:

18° Dans un procédé selon 17° on incorpore

auxdites substances, de la 2,5-diméthyl-2-phényl-hexanone-4.

IV. L'invention a enfin pour objet un article parfumé ou aromatisé par mise en œuvre d'un procédé tel que spécifié ci-dessus en III.

Société dite

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES I.F.F.
(NEDERLAND) N. V.**

Par procuration :

PLASSEBAUD, DEVANT, GUTMANN, JACQUELIN, LEMOINE